

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-75330

(P2002-75330A)

(43)公開日 平成14年3月15日 (2002.3.15)

(51)Int.Cl.⁷
H 01 M 4/02
4/62
10/40

識別記号

F I
H 01 M 4/02
4/62
10/40

テ-マコ-ト⁸ (参考)
C 5 H 0 2 9
Z 5 H 0 5 0
Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-264811(P2000-264811)

(22)出願日 平成12年9月1日 (2000.9.1)

(71)出願人 000005810
日立マクセル株式会社
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(72)発明者 西原 昭二
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内
(72)発明者 岸 文彦
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内
(74)代理人 100078064
弁理士 三輪 鐘雄

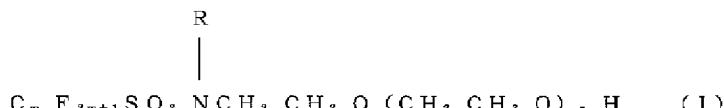
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水二次電池およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 正極活物質の高充填化を達成して、高容量でかつ充放電サイクル特性が優れた非水二次電池を提供する。

【解決手段】 正極集電体の少なくとも一方の面に正極



(mは4~12の整数、nは5~30の整数、Rは低級アルキル基)で表される化合物が好ましく、フッ素系ノ

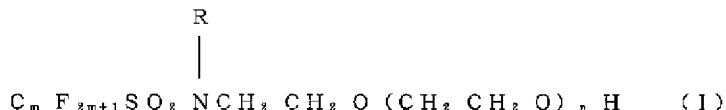
合剤層を形成してなる正極、負極および非水電解質を有する非水二次電池において、上記正極合剤中にフッ素系ノニオン型界面活性剤を含有させる。上記フッ素系ノニオン型界面活性剤としては、下記の式(I)

【化1】

ニオン型界面活性剤の正極合剤中の含有量は0.01~1重量%が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極集電体の少なくとも一方の面に正極合剤層を形成してなる正極、負極および非水電解質を有する非水二次電池において、上記正極合剤中にフッ素系ノニオン型界面活性剤を含むことを特徴とする非水二次



(mは4～12の整数、nは5～30の整数、Rは低級アルキル基)

【請求項3】 フッ素系ノニオン型界面活性剤が、正極合剤中に0.01～1重量%含有されていることを特徴とする請求項1記載の非水二次電池。

【請求項4】 正極の結着剤として、ポリフッ化ビニルデン系樹脂を用いたことを特徴とする請求項1記載の非水二次電池。

【請求項5】 正極活物質として、リチウムニッケル酸化物、リチウムコバルト酸化物およびリチウムマンガン酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種を用いたことを特徴とする請求項1記載の非水二次電池。

【請求項6】 請求項1記載の非水二次電池を製造するにあたり、少なくとも正極活物質、結着剤および有機溶媒を含む系に、フッ素系ノニオン型界面活性剤を添加して混合分散させて正極合剤含有ペーストを調製し、その正極合剤含有ペーストを正極集電体の少なくとも一方の面に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成することにより正極を作製することを特徴とする非水二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水二次電池に関し、さらに詳しくは、高容量でかつ充放電サイクル特性が優れた非水二次電池およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化、携帯電話の普及に伴い、高エネルギー密度を有する二次電池への要求がますます高まっている。現在、この要求に応える高容量二次電池としては、正極活物質にLi_xCO₂を用い、負極活物質として炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池が商品化されている。このリチウムイオン二次電池は平均駆動電圧が3.6Vと高く、従来のニッケルーカドミウム電池やニッケル水素電池の平均駆動電圧の約3倍である。また、このリチウムイオン二次電池は、負極活物質として炭素材料を用い、充放電に関与するモビリティーが軽金属のリチウムであることから、軽量化も期待できる。

【0003】このリチウムイオン二次電池は、従来の金属リチウムを負極とする非水二次電池とは異なり、上記

電池。

【請求項2】 フッ素系ノニオン型界面活性剤が、下記の式(1)で表される化合物であることを特徴とする請求項1記載の非水二次電池。

【化1】

正極活物質や負極活物質を接着剤などとともに溶剤中に分散させてペーストとし、高容量化を図るために、その電極合剤含有ペーストを正極集電体、負極集電体ともその両面に塗布し、乾燥して電極合剤層を形成することによって、帯状の正極および負極を作製している。そして、得られた帯状の正極と負極をセパレータを介して渦巻状に巻回して電極体を形成し、その電極体をアルミニウム箔などの金属箔を芯材とするラミネートフィルムからなる外装材内や電池缶内に収容し、電解液を注入した後、密閉することによって電池が構成されている。

【0004】ところで、携帯電話などの長時間連続使用や機能を追加することによる消費電力の増加に伴って、その電源となるリチウムイオン二次電池もより一層の高容量化が望まれている。

【0005】しかしながら、代表的な正極活物質であるLiCoO₂は、理論放電容量が274mAh/gであるが、深い充放電を行うとLiCoO₂が相変化を起こしてサイクル寿命を低下させるため、実際のリチウムイオン二次電池においては放電容量が125～140mAh/gの範囲内になってしまうという問題がある。

【0006】また、上記LiCoO₂と同様にリチウム含有複合酸化物の1種であるLiNiO₂は理論放電容量がLiCoO₂と同様に274mAh/gであるが、Li極を基準とした作動電位がLiCoO₂に比べて低く、放電末期における電圧降下がLiCoO₂の場合ほど急激ではないので、Li極に対して3.0～4.0V領域での放電容量がLiCoO₂に比べて大きく、LiNiO₂の方がLiCoO₂より実用的な電位範囲(Li極に対して3.0～4.3Vの領域)での放電容量が大きい。実際のLi極に対する3.0～4.3V領域での放電容量は、合成条件によっても異なるが、一般にLiNiO₂の場合は160～200mAh/gである。

【0007】したがって、正極活物質としてLiCoO₂を用いるよりも、LiNiO₂を用いた方が、より高容量の電池を作製することができるものと期待される。また、LiNiO₂は真密度が4.6～4.8g/cm³であることから、LiCoO₂とほぼ同程度の充填性が得られるので、LiCoO₂をLiNiO₂で置き換えるても、電極作製時に充填性が劣ることはほとんどない。

【0008】しかしながら、LiNiO₂は合成条件などによりNiイオン(Ni⁺)が層間に混入しやすく、

この層間に混入したNiイオンがLiイオンの移動を阻害するため、LiNiO₂の電気化学的容量が減少する。また、LiNiO₂の合成は酸素雰囲気下で注意深く制御する必要があるため、LiNiO₂はLiCoO₂より製造コストが高くなるという問題もあった。

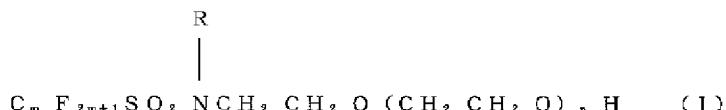
【0009】また、LiMn₂O₄は理論放電容量が148mA h/gであるが、このLiMn₂O₄もLiCoO₂と同様に充放電中に相変化を起こし、また、LiCoO₂の真密度が4.9~5.1g/cmであるのに対し、LiMn₂O₄の真密度は4.0~4.2g/cmとLiCoO₂に比べて小さいため、充填性を考慮すると、体積当たりの容量面でも不利を生じることになる。

【0010】以上のように、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄は、それぞれ、長所、欠点を有するが、それらを用いて高容量化を図っていくには、いずれの場合も、小粒径化やタップ密度の向上により充填性を向上させることができると考えられる。

【0011】ところで、正極を作製する場合、LiCoO₂などの正極活物質に電子伝導助剤、バインダーおよび溶剤を加え、混合分散して調製した正極合剤含有ペーストを基体としての作用を兼ねる正極集電体上に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成した後、高容量化を図るために、プレスして正極合剤層の厚みを調整している。正極の体積当たりの容量を向上させるためには、正極合剤層の密度を高くする必要がある。しかし、プレス圧を高くして密度の向上を図ると電解液の浸透が抑制されるため、充放電時に容量の低下が生じたり、サイクル特性が悪くなるという問題がある。

【0012】一方、従来からも、正極、負極または電解液中に界面活性剤を添加することによって、電池特性を改良することが提案されている（特開平05-335018号公報、特開平07-263027号公報）。

【0013】しかしながら、上記公報で提案されている方法では、界面活性剤を負極活物質や結着剤とともに混合分散したり、あるいは正極合剤層を形成後、プレス前に界面活性剤を添加しているため、正極活物質の高充填化には何ら寄与していない。また、水溶液中で正極合剤を調製するため、水分の除去を完全にするには200°Cを超える高温で乾燥を行う必要があり、そのため、例えば結着剤としてポリフッ化ビニリデンを用いた場合には



(mは4~12の整数、nは5~30の整数、Rは低級アルキル基)で表される化合物である。

【0018】上記式(I)において、mは4~12の整数であるが、これはmを4以上にすることにより正極活物質の高充填化を達成し、mを12以下にすることによ

乾燥時にポリフッ化ビニリデンの脱フッ酸反応を促進させるおそれがある。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決して、正極活物質の高充填化を達成して、高容量でかつ充放電サイクル特性が優れた非水二次電池を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、正極集電体の少なくとも一方の面に正極合剤層を形成してなる正極、負極および非水電解質を有する非水二次電池において、上記正極合剤中にフッ素系ノニオン型界面活性剤を含有させることによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するにいたった。

【0016】特に、正極活物質、結着剤および有機溶媒を含む系に、フッ素系ノニオン型界面活性剤を添加し、混合分散して調製した正極合剤含有ペーストは、正極活物質のより一層の高充填化が達成できる。これは、コバルト酸リチウムなどの正極活物質の表面にフッ素系ノニオン型界面活性剤が吸着して結着剤とともに正極活物質が分散していくので、フッ素系ノニオン型界面活性剤を添加していない場合に比べて、正極活物質の高分散が可能になる。したがって、同じ条件下で塗布、乾燥、プレスして正極合剤層を形成する場合には、フッ素系ノニオン型界面活性剤を添加していると、フッ素系ノニオン型界面活性剤を添加していない場合に比べて、正極合剤層中の活物質の高充填化が達成できる。また、正極合剤層内で正極活物質がより均一に分散しているので、充放電の繰り返しに対する安定性も高くなる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明において、フッ素系ノニオン型界面活性剤は、フルオロ基を有するノニオン型界面活性剤であれば特に限定されることなく、各種のものを用いることができる。例えば、そのフッ素系ノニオン型界面活性剤の疎水基としては、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルキルフェニル基、パーフルオロフェニル基などが挙げられ、親水部分としてはポリエチレンオキシド鎖、ポリオキサゾリン鎖などが挙げられる。特に好ましいのは、下記の式(I)

【化2】

り正極合剤含有ペーストの粘度の上昇を抑制して、正極活物質の分散性を向上させるためである。また、上記式(I)において、nは5~30の整数であるが、これはnを5以上にすることにより正極活物質の分散性を向上させ、nを30以下にすることにより正極合剤含有ペ

ペーストの粘度の上昇を抑制して塗布に適した粘度に保つためである。

【0019】そして、上記式(I)において、Rは低級アルキル基であり、この低級アルキル基は一般に炭素数1～5のアルキル基であって、この範囲に属するフッ素系ノニオン型界面活性剤の市販品としては、例えば、大日本インキ化学工業社製のF142(商品名)などがある。そして、上記式(I)で表されるフッ素系ノニオン型界面活性剤は、正極活物質、結着剤および有機溶媒を含む系に添加することにより、本発明の効果を特に顕著に発現させることができる。

【0020】フッ素系ノニオン型界面活性剤は、正極合剤中に0.01～1重量%含有させることができると、その含有量を0.01重量%以上にすることによってフッ素系ノニオン型界面活性剤の添加の効果を充分に発現させ、1重量%以下にすることによって正極合剤含有ペーストの粘度の上昇を抑制して、正極活物質の分散性を向上させることができる。

【0021】本発明において、正極活物質としては、特に限定されることはないが、例えば、LiCoO₂などのリチウムコバルト酸化物、LiMn₂O₄などのリチウムマンガン酸化物、LiNiO₂などのリチウムニッケル酸化物、二酸化マンガン、五酸化バナジウム、クロム酸化物などの金属酸化物またはそれらを基本構造とする複合酸化物(例えば、異種金属添加品)、あるいは二硫化チタン、二硫化モリブデンなどの金属硫化物などを単独でまたは2種以上の混合物として、あるいはそれらの固溶体として用いることができる。

【0022】特にLiNiO₂、LiCoO₂、LiMn₂O₄などの充電時の開路電圧がLi基準で4V以上を示すリチウム含有複合金属酸化物を正極活物質として用いる場合には、高エネルギー密度が得られるので好ましい。その中でも真密度が最も低いLiMn₂O₄を使用する場合には、本発明のフッ素系ノニオン型界面活性剤の添加による高充填化効果が特に顕著に発現する。

【0023】そして、正極は、例えば、上記正極活物質に、必要に応じて鱗片状黒鉛、カーボンブラックなどの電子伝導助剤や結着剤を添加し、有機溶剤が存在する系に、前記フッ素系ノニオン型界面活性剤を添加し、混合分散させて正極合剤含有ペーストを調製し(正極合剤含有ペーストの調製にあたって、バインダーはあらかじめ溶剤に溶解させておいてから正極活物質などと混合してもよい)、得られた正極合剤含有ペーストを基体としての作用を兼ねる正極集電体に塗布し、乾燥して正極集電体の少なくとも一方の面上に正極合剤層を形成し、その正極合剤層を加圧して圧縮する工程を経て作製される。ただし、正極の作製方法は、上記例示の方法に限られることなく、他の方法によてもよい。

【0024】上記正極の作製にあたって使用する結着剤としては、例えば、熱可塑性樹脂、ゴム状弹性を有する

ポリマー、多糖類の一種またはそれらの混合物を用いることができる。その具体例としては、例えば、ポリフッ化ビニリデンやフッ化ビニリデンを主材とする共重合体などのポリフッ化ビニリデン系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンジエン共重合樹脂、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース系樹脂などが挙げられる。それらの中でも、正極の結着剤としてポリフッ化ビニリデンやフッ化ビニリデンを主材とする共重合体などのポリフッ化ビニリデン系樹脂を用いるときは、本発明の効果を特に顕著に発現させることができる。

【0025】本発明において、上記正極の作製にあたって使用する集電体としては、アルミニウム、ニッケル、銅、ステンレス鋼などの金属の箔、網、パンチングメタル、エキスパンドメタルなどが用い得るが、正極集電体としては特にアルミニウム箔が好適に用いられる。上記正極集電体の厚さとしては、5～60μm、特に8～40μmが好ましく、また、その正極集電体の少なくとも一方の面に形成する正極合剤層の厚みは、加圧して圧縮した段階で、片面当たり30～300μm、特に50～150μmが好ましい。

【0026】負極に用いる材料としては、リチウムイオンをドープ・脱ドープできるものであればよく、本発明においては、そのようなリチウムイオンをドープ・脱ドープできる物質を負極活物質という。そして、この負極活物質としては、特に限定されることはないが、例えば、黒鉛、熱分解炭素類、コークス類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物の焼成体、メソカーボンマイクロビーズ、炭素繊維、活性炭などの炭素材料、Si、Sn、Inなどの合金またはLiに近い低電圧で充放電できるSi、Sn、Inなどの酸化物などを用いることができる。

【0027】負極活物質として炭素材料を用いる場合、該炭素材料としては下記の特性を持つものが好ましい。すなわち、その(002)面の面間隔(d₀₀₂)に関しては、0.35nm以下が好ましく、より好ましくは0.345nm以下、さらに好ましくは0.34nm以下である。また、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)に関しては、3.0nm以上が好ましく、より好ましくは8.0nm以上、さらに好ましくは25.0nm以上である。そして、上記炭素材料の平均粒径は8～20μm、特に10～15μmが好ましく、純度は99.9重量%以上が好ましい。

【0028】負極は、例えば、上記負極活物質に、必要に応じて、前記正極の場合と同様の結着剤を添加し、さらに要すれば電子伝導助剤を添加して、溶剤でペースト

状にし（接着剤はあらかじめ溶剤に溶解させておいてから負極活物質などと混合してもよい）、得られた負極活物質含有ペーストを基体としての作用を有する負極集電体に塗布し、乾燥して負極合剤層を形成し、その負極合剤層を加圧して圧縮することによって作製される。ただし、負極の作製方法は、上記例示の方法に限られることなく、他の方法によってもよい。

【0029】特に、これから非水二次電池では、負極活物質についても高容量化に適するものを用いることが要望されており、炭素材料の中でも結晶性が高く放電容量が350mAh/g以上の高容量の天然黒鉛や天然黒鉛形態を持つ黒鉛材料（以下、「天然黒鉛材料」という）を負極活物質として用いた非水二次電池への関心が高まっている。しかし、それらの高容量の天然黒鉛材料の場合、通常の人造黒鉛材料に比べて、負極集電体に対する接着力やそれらの黒鉛間の相互作用が弱く、それを負極活物質として用いて作製した非水二次電池は、サイクル特性に課題を残している。そのような課題を解決するためには、天然黒鉛材料を用いた負極材料中に、カルボキシル基含有ポリマーとエポキシ基を分子内に2個以上含有する架橋材とを含有させ、それらを含有する負極合剤含有ペーストを負極集電体に塗布し、加熱乾燥してカルボキシル基含有ポリマー中のカルボキシル基とエポキシ基とを反応させて3次元架橋することにより、負極活物質間の接着性や負極集電体と負極合剤層との接着強度が高く、充放電の繰り返しに伴う電池容量の低下が少ない、サイクル特性の優れた非水二次電池が得られるようになる。

【0030】上記のカルボキシル基含有ポリマーとしては、例えば、フッ素系樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、アリル樹脂、ブタジエン樹脂などの熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマーなどでカルボキシル基を含有するものが、それぞれ単独でまたは2種以上の混合物として用いることができ、それらの中でもフッ素系樹脂でカルボキシル基を含有するものが好ましい。

【0031】上記カルボキシル基含有ポリマーにおけるカルボキシル基の含有量としては、架橋密度の点からポリマー中0.1mο1%以上が好ましく、0.5mο1%以上がより好ましく、また、80mο1%以下が好ましく、30mο1%以下がより好ましい。

【0032】そして、上記カルボキシル基含有ポリマーの数平均分子量としては、ポリマーの種類によっても異なるが、1万以上が好ましく、10万以上がより好ましく、また、100万以下が好ましく、特に50万以下がより好ましい。

【0033】上記のエポキシ基を分子内に2個以上含有する架橋材は、上記カルボキシル基含有ポリマーを架橋させるためのものであり、そのような架橋材の具体例としては、例えば、グリシジルアミン、グリシジルエーテ

ル、グリシジルエステル、グリシジルアミン、環式脂肪族化合物（シクロヘキセンオキサイド基、トリシクロデセンオキサイド基、シクロペンテンオキサイド基などを有する化合物）などが挙げられ、それらの中でも室温で安定に存在し、負極を加熱処理した場合にのみカルボキシル基と反応し得る点でグリシジルアミンが最も好ましい。このようなグリシジルアミンに属するものの市販品としては、例えば、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシレンジアミン〔三菱ガス化学社製：TE TRAD-X（商品名）〕、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン〔三菱ガス化学社製：TE TRAD-C（商品名）〕などが挙げられる。

【0034】上記エポキシ基を分子内に2個以上含有する架橋材のエポキシ基の含有量としては、カルボキシル基と反応し得る反応点を多くするためにも、分子内に2個以上であることが必要であり、4個以上であることが好ましい。

【0035】上記カルボキシル基含有ポリマーとエポキシ基を分子内に2個以上含有する架橋材の混合比率としては、カルボキシル基に対するエポキシ基の当量比（エポキシ基の当量/カルボキシル基の当量）で0.2当量比以上が好ましく、1当量比以上がより好ましく、また、20当量比以下が好ましく、10当量比以下がより好ましい。エポキシ基の比率を0.2当量比以上とすることにより、カルボキシル基とエポキシ基との反応を適正に進行させ、架橋材とした時に充放電時における負極合剤層と負極集電体との間の電気的接合状態を向上させ、電池容量の低下を抑制することができる。一方、エポキシ基の比率を20当量比以下とすることにより、電解液への溶出を抑制して電池容量の低下を抑制し、適正な電池容量を確保することができる。なお、このような接着剤を用いる場合においても、非水二次電池に通常使用されている接着剤を併用することができる。

【0036】上記負極の作製にあたって使用する負極集電体としては、その材質や形状に関しては前記正極集電体の場合と同様のものを用いることができるが、この負極集電体としては特に銅箔が適している。そして、上記負極集電体の厚さとしては、5~60μm、特に8~40μmが好ましく、また、その負極集電体の少なくとも一方の面に形成する負極合剤層の厚さとしては、加圧して圧縮した段階で、片面当たり30~300μm、特に50~150μmが好ましい。

【0037】上記正極や負極の作製にあたって、上記正極活物質含有ペーストや負極活物質含有ペーストを集電体に塗布する際の塗布方法としては、例えば、押出コーナー、リバースローラー、ドクターブレードなどをはじめ、各種の塗布方法を採用することができる。

【0038】本発明において非水電解質としては、液状電解質、ゲル状ポリマー電解質、固体電解質のいずれも

用い得るが、通常、液状電解質が用いられるので、以下においてはこの液状電解質に関して「電解液」という表現を用い、それを中心に詳細に説明する。

【0039】本発明において、電解液は、例えば、有機溶媒などの非水溶媒にリチウム塩などの電解質塩を溶解させることによって調製される。そして、その溶媒としてはエステルが好適に用いられる。特に鎖状エステルは、電解液の粘度を下げ、イオン伝導度を高めることから好適に用いられる。このような鎖状エステルとしては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状のカーボネート類、プロピオン酸メチルなどの鎖状アルキルエステル類、リン酸トリメチルなどの鎖状リン酸トリエステルなどが挙げられ、それらの中でも特に鎖状のカーボネート類が好ましい。

【0040】また、上記鎖状エステルなどに下記の誘電率が高いエステル（誘電率30以上のエステル）を混合して用いると負荷特性などが向上するので好ましい。このような誘電率が高いエステルとしては、例えは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、アーピチロラクトンなどが挙げられる。特に環状構造のものが好ましく、とりわけ環状のカーボネートが好ましく、エチレンカーボネートが最も好ましい。

【0041】上記エステル以外に併用可能な溶媒としては、例えは、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどが挙げられる。そのほか、アミン系またはイミド系有機溶媒や、含イオウ系または含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。そして、それらの溶媒はそれぞれ単独でまたは2種以上混合して用いることができる。

【0042】電解液の調製にあたって使用するリチウム塩などの電解質塩としては、例えは、LiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiC₄F₉SO₃、LiCF₃CO₂、Li₂C₂F₄(SO₃)₂、LiN(CF₃SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、LiC_nF_{2n+1}SO₃(n≥2)、LiN(RfOSO₂)₂〔ここでRfはフルオロアルキル基〕などが単独でまたは2種以上混合して用いられるが、特にLiPF₆やLiC₄F₉SO₃などが好ましい。電解液中におけるリチウム塩などの電解質塩の濃度は、特に限定されるものではないが、0.3mol/L以上が好ましく、0.4mol/L以上がより好ましく、また、1.7mol/L以下が好ましく、1.5mol/L以下がより好ましい。

【0043】ゲル状ポリマー電解質は、電解液をゲル化剤によってゲル化したものに相当するが、そのゲル化にあたっては、例えは、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリルなどの直鎖状ボ

リマーまたはそれらのコポリマー、紫外線や電子線などの活性光線の照射によりポリマー化する多官能モノマー（例えは、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの四官能以上のアクリレートおよび上記アクリレートと同様の四官能以上のメタクリレートなど）などが用いられる。ただし、モノマーの場合、モノマーそのものが電解液をゲル化させるのではなく、上記モノマーをポリマー化したポリマーがゲル化剤として作用する。

【0044】上記のように多官能モノマーを用いて電解液をゲル化させる場合、必要であれば、重合開始剤として、例えは、ベンゾイル類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、ベンゾイルフェニルfosフィンオキサイド類、アセトフェノン類、チオキサントン類、アントラキノン類などを使用することができ、さらに重合開始剤の増感剤としてアルキルアミン類、アミノエステル類なども使用することもできる。

【0045】本発明においては、非水電解質としては、上記の電解液（液状電解質）やゲル状ポリマー電解液以外に、固体電解液も用いることができる。その固体電解質としては、無機系固体電解質、有機系固体電解質のいずれも用いることができる。

【0046】本発明においては、通常、上記正極と負極との間にセパレータを介在させるが、そのセパレータとしては、例えは、微孔性樹脂フィルム、不織布などが好適に用いられる。上記微孔性樹脂フィルム材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン-プロピレン共重合体などが挙げられ、上記不織布材としては、例えは、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどが挙げられる。

【0047】本発明の非水二次電池は、例えは、上記のようにして作製される正極と負極との間にセパレータを介在させて渦巻状に巻回作製した渦巻状電極体あるいは積層した積層電極体を、アルミニウム箔などの金属箔を芯材とするラミネートフィルムで構成される外装材内やニッケルメッキを施した鉄やステンレス鋼製の電池缶内に収容し、電解液を注入した後、密閉する工程を経て作製される。

【0048】

【実施例】以下に本発明の実施例に関して説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0049】実施例1

正極の作製：正極活物質であるLiMn₂O₄ 180重量部、電子伝導助剤であるアセチレンブラック 10重量部、結着剤であるポリフッ化ビニリデン 6重量部、フッ

素系ノニオン型界面活性剤〔大日本インキ工業社製、F142（商品名）〕0.5重量部を均一になるように混合し、さらにN-メチル-2-ピロリドン70重量部を加えて混合し、正極合剤含有ペーストを調製した。得られた正極合剤含有ペーストを70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ15μmのアルミニウム箔からなる正極集電体の両面にリード体との接合部となる部分を除いて均一に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成した後、線圧198Nで加圧して全厚を16.9μmに圧縮した。その後、所定サイズに切断し、正極集電体の露出部分にアルミニウム製のリード体を溶接し、シート状の正極を得た。この正極における正極合剤層の密度は2.8g/cm³であった。

【0050】負極の作製：負極活物質としての黒鉛系炭素材料〔ただし、002面の面間隔（d₀₀₂）=0.337nm、c軸方向の結晶子の大きさ（Lc）=95.0nm、平均粒径10μm、純度99.9%以上という特性を持つ黒鉛系炭素材料〕180重量部を、ポリフッ化ビニリデン14重量部をあらかじめN-メチル-2-ピロリドン190重量部を溶解させておいた溶液と混合して負極合剤含有ペーストを調製した。得られた負極活物質含有ペーストを厚さ10μmの銅箔からなる負極集電体の両面にリード体との接合部となる部分を除いて均一に塗布し、乾燥して負極合剤を形成した後、前記と同圧で加圧して全厚を16.7μmに圧縮した。その後、所定サイズに切断し、負極集電体の露出部分にニッケル製のリード体の一端の溶接して、シート状の負極を得た。

【0051】電解液の調製：エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとを体積比1:2で混合した混合溶媒にLiPF₆を1.2mol溶解させて、組成が1.2mol/1LiPF₆/EC:MEC(1:2体積比)で示される電解液を調製した。

【0052】上記電解液におけるECはエチレンカーボネートの略称であり、MECはメチルエチルカーボネートの略称である。したがって、上記電解液を示す1.2mol/1LiPF₆/EC:MEC(1:2体積比)はメチルエチルカーボネートとエチレンカーボネートとの体積比1:2の混合溶媒にLiPF₆を1.2mol/1mol溶解させたものであることを示している。

【0053】非水二次電池の作製：上記正極および負極を乾燥処理後、上記正極を厚さ25μmの微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを介して上記負極に重ね、渦巻状に巻回して渦巻状の巻回構造の電極体にした。この渦巻状巻回構造の電極体を金属製の電池缶内に収容し、上記電解液を注入した後、電池缶の開口部を電池蓋や環状ガスケットを用いて封口し、その状態で3時間放置し、正極、負極およびセパレータに電解液を充分に浸透させて非水二次電池を作製した。

【0054】実施例2

正極の作製：正極活物質であるLiMn₂O₄180重

量部、電子伝導助剤であるアセチレンブラック10重量部、結着剤であるポリフッ化ビニリデン6重量部、フッ素系ノニオン型界面活性剤〔大日本インキ化学工業社製、F472（商品名）〕0.5重量部を均一になるよう混合し、さらにN-メチル-2-ピロリドン70重量部を加えて混合し、正極合剤含有ペーストを調製した。得られた正極合剤含有ペーストを70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ15μmのアルミニウム箔からなる正極集電体の両面にリード体との接合部となる部分を除いて均一に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成した後、実施例1の場合と同圧で加圧して全厚を17.1μmに圧縮した。所定サイズに切断後、正極集電体の露出部分にアルミニウム製リード体を溶接し、シート状の正極を得た。この正極における正極合剤層の密度は2.75g/cm³であった。そして、この正極を用いた以外は実施例1と同様に非水二次電池を作製した。

【0055】比較例1

正極活物質であるLiMn₂O₄180重量部、電子伝導助剤であるアセチレンブラック10重量部、結着剤であるポリフッ化ビニリデン6重量部を均一になるよう混合し、さらにN-メチル-2-ピロリドン70重量部を加えて混合し、正極合剤含有ペーストを調製した。得られた正極合剤含有ペーストを70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ15μmのアルミニウム箔からなる正極集電体の両面にリード体との接合部となる部分を除いて均一に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成した後、実施例1の場合と同圧で加圧して全厚を17.8μmに圧縮した。所定サイズに切断後、正極集電体の露出部分にアルミニウム製のリード体を溶接して、シート状の正極を得た。この正極における正極合剤層の密度は2.65g/cm³であった。そして、上記正極を用いた以外は実施例1と同様に非水二次電池を作製した。

【0056】上記実施例1～2および比較例1の各非水二次電池について充放電を繰り返した時の電池容量の変化を測定した。その結果を表1に示す。

【0057】電池容量の測定方法は、充電を1Cの電流制限回路を設けて4.2Vの定電圧で行い、放電を電池の電極間電圧が2.75Vに低下するまで行う条件下で充放電を300サイクルまで繰り返して、そのときの各放電容量を測定した。そして、その結果の表1への表示にあたっては、実施例1の電池の1サイクル目の放電容量を100%とし、それに対する実施例1の電池の300サイクル目の放電容量、実施例2と比較例1の電池の1サイクル目および300サイクル目の放電容量の相対値を求め、それを表1には放電容量（%）として表示する。

【0058】

【表1】

	正極活物質	正極合剤層の密度 (g/cm ³)	放電容量 (%)	
			1サイクル目	300サイクル目
実施例1	LiMn ₂ O ₄	2.80	100	92
実施例2	LiMn ₂ O ₄	2.75	97	90
比較例1	LiMn ₂ O ₄	2.65	92	79

【0059】表1に示すように、実施例1～2の電池は、比較例1の電池に比べて、1サイクル目の放電容量が高く、また、1サイクル目の放電容量と300サイクル目の放電容量との対比から明らかなように、充放電サイクルに伴う電池容量の低下が少なく、充放電サイクル特性が優れていた。また、表1に示すように、実施例1～2の電池は、比較例1の電池に比べて、正極合剤層の密度が高かったが、正極の作製にあたって、実施例1～2の電池、比較例1の電池とも、同圧で加圧しているにもかかわらず、実施例1～2の電池の正極合剤層の密度が比較例1の電池の正極合剤層の密度より高くなつたのは、実施例1～2の電池では正極合剤中にフッ素系ノニオン型界面活性剤を含有させたことにより、正極活物質の高充填化を達成することができたことによるものである。そして、上記のように、実施例1～2の電池では、正極活物質の高充填化を達成し、正極合剤層の厚みを薄くして高密度化を達成したことが、電池特性として容量が高くかつ充放電サイクル特性が優れるようになったことの要因になっているものと考えられる。

【0060】実施例3

正極活物質であるLiCoO₂ 162重量部、電子伝導助剤であるアセチレンブラック10重量部、結着剤であるポリフッ化ビニリデン6重量部、フッ素系ノニオン型界面活性剤〔大日本インキ化学工業社製、F142（商品名）〕10.5重量部を均一になるように混合し、さらにN-メチル-2-ピロリドン70重量部を加えて混合し、正極合剤含有ペーストを調製した。得られた正極合剤含有ペーストを70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ15μmのアルミニウム箔からなる正極集電体の両面にリード体との接合部となる部分を除いて均一に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成した後、実施例1の場合と同圧で加圧して全厚を175μmに圧縮した。所定サイズに切断後、正極集電体の露出部分にアルミニウム製のリード体を溶接し、シート状の正極を得た。この正極における正極合剤層の密度は3.15g/cm³であった。そして、上記正極を用いた以外は実施例1と同様に非水二次電池を作製した。

部分にアルミニウム製のリード体を溶接して、シート状の正極を得た。この正極における正極合剤層の密度は3.25g/cm³であった。そして、上記正極を用いた以外は実施例1と同様に非水二次電池を作製した。

【0061】比較例2

正極活物質であるLiCoO₂ 162重量部、電子伝導助剤であるアセチレンブラック10重量部、結着剤であるポリフッ化ビニリデン6重量部を均一になるように混合し、さらにN-メチル-2-ピロリドン70重量部を加えて混合し、正極合剤含有ペーストを調製した。得られた正極合剤含有ペーストを70メッシュの網を通過させて大きなものを取り除いた後、厚さ15μmのアルミニウム箔からなる正極集電体の両面にリード体との接合部となる部分を除いて均一に塗布し、乾燥して正極合剤層を形成した後、実施例1の場合と同圧で加圧して全厚を175μmに圧縮した。所定サイズに切断後、正極集電体の露出部分にアルミニウム製のリード体を溶接し、シート状の正極を得た。この正極における正極合剤層の密度は3.15g/cm³であった。そして、上記正極を用いた以外は実施例1と同様に非水二次電池を作製した。

【0062】上記の実施例3および比較例2の電池についても、前記実施例1と同様の条件下で充放電を300サイクル繰り返し、放電容量を測定した。その結果を表2に示す。ただし、その結果の表2への表示にあたっては、実施例3の電池の1サイクル目の放電容量を100%とし、それに対する実施例3の電池の100サイクル目の放電容量、比較例2の電池の1サイクル目と300サイクル目の放電容量の相対値を求め、それを表2には放電容量%として表示する。

【0063】

【表2】

	正極活物質	正極合剤層の密度(g/cm ³)	放電容量(%)	
			1サイクル目	300サイクル目
実施例3	LiCoO ₂	3.25	100	93
比較例2	LiCoO ₂	3.15	96	76

【0064】表2に示すように、実施例3の電池は、比較例2の電池に比べて、1サイクル目の放電容量が大きく、また、1サイクル目の放電容量と300サイクル目の放電容量との対比から明らかのように、充放電サイクルに伴う電池容量の低下が少なかった。すなわち、正極にフッ素ノニオン型界面活性剤を含有させた実施例3の電池は、フッ素ノニオン型界面活性剤を含有させていない比較例2の電池に比べて、高容量であり、かつ充放電サイクル特性が優れていた。また、表2に示すように、実施例3の電池の正極合剤層の密度は比較例2の電池の

正極合剤層の密度より高かったが、これも、実施例1～2の電池の場合と同様に、実施例3の電池では、その正極合剤中にフッ素系ノニオン型界面活性剤を含有させたことにより、正極活物質の高充填化を達成できたことによるものである。

【0065】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、高容量化でかつ充放電サイクル特性が優れた非水二次電池を提供することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 宮田 一司
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AK05 AL02
AL06 AL07 AL08 AL11 AM03
AM05 AM07 CJ08 CJ22 HJ01
HJ02
5H050 AA07 AA08 BA17 CA07 CA08
CA09 CA11 CB02 CB08 CB09
CB11 DA02 DA09 EA24 GA10
GA22 HA01 HA02